



Title	Methods and appts. for oxidation of glucose molecules
Inventor(s)	Chan Kwong-Yu; Zhang Xin; Lam Chung-Man; Tseung Alfred CC; Shen Pei Kang; You Jin Kua
Citation	China Published Patent Application CN 1416364. Beijing, PRC: State Intellectual Property Office (SIPO) of the P.R.C., 2003
Issued Date	2003
URL	http://hdl.handle.net/10722/176662
Rights	Creative Commons: Attribution 3.0 Hong Kong License For Public Patent Documents

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 19/00

C07B 33/00 B01J 23/89

C25B 3/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01804931.1

[43] 公开日 2003 年 5 月 7 日

[11] 公开号 CN 1416364A

[22] 申请日 2001.12.13 [21] 申请号 01804931.1

[30] 优先权

[32] 2000.12.14 [33] US [31] 60/255608

[86] 国际申请 PCT/CN01/01619 2001.12.13

[87] 国际公布 WO02/47806 英 2002.6.20

[85] 进入国家阶段日期 2002.8.13

[71] 申请人 香港大学

地址 中国香港

[72] 发明人 陈光宇 张 歆 林从敏 蒋振宗

沈培康 尤金跨

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

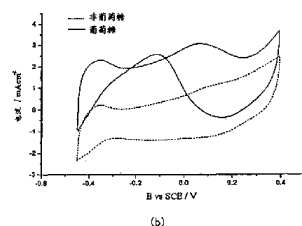
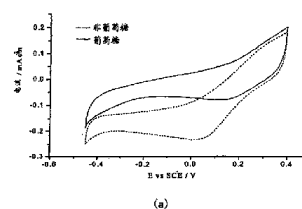
代理人 卢新华 罗才希

权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图 13 页

[54] 发明名称 葡萄糖分子氧化的方法及装置

[57] 摘要

公开了一种含有 Pt-Co 合金、或 Pt-Co-Sn 合金、或 $\text{Pt-Co}_m\text{O}_n$ 混合金属氧化物的催化剂，其用作在室温下葡萄糖或其它简单糖和碳水化合物的直接电化学氧化的催化剂。该催化剂可承载在金属电极、石墨电极、多孔碳电极或气体扩散电极上。含有这种催化剂的电极将用作在碱性介质中操作的具有良好的室温性能的直接葡萄糖-空气燃料电池的关键部件。这种催化剂也可用于检测在中性或碱性介质中葡萄糖浓度的葡萄糖感应器的关键电极材料。还公开了该催化剂的制备方法、最佳组成、葡萄糖传感器的结果和葡萄糖燃料电池的应用。



ISSN 1008-4274

1. 一种催化氧化有机物分子的方法，其包括：
使含有有机物分子的溶液通过催化剂，以催化溶液中有机物分子的氧化，所说的催化剂包含铂颗粒和钴颗粒的离散混合物。
- 5 2. 权利要求 1 的方法，其中，所说的催化剂承载在电极上。
3. 权利要求 1 的方法，其中，含有有机物分子的溶液是葡萄糖溶液。
4. 一种催化氧化有机物分子的方法，其包括：使含有有机物分子的溶液通过一种电极，以催化溶液中有机物分子的氧化，所说的电
10 极包含铂颗粒和钴颗粒的离散混合物。
5. 权利要求 4 的方法，其中，含有有机物分子的溶液是葡萄糖溶液。
6. 一种催化有机物分子氧化的装置，所说的装置包括：
一种电极结构，其具有由含铂颗粒和钴颗粒的离散混合物限定的
15 表面。
7. 权利要求 6 的装置，其中，所说的铂的量约占组合物总重量的 52-99 重量%。
8. 权利要求 6 的装置，其中，所说的钴的量约占组合物总重量的 48-1 重量%。
- 20 9. 权利要求 6 的装置，其中，所说的组合物还包含所述钴的金属氧化物。
10. 权利要求 9 的装置，其中，所说的钴的金属氧化物是反应电沉积的产物。
11. 权利要求 6 的装置，其中，所说的钴以氧化价态为 0、2、 $8/3$
25 或 3 的形式存在。
12. 权利要求 6 的装置，其中，所说的组合物还包含锡，它的量不超过组合物总量的约 10 原子%。
13. 权利要求 6 的装置，其中，所说的组合物还包含碳和聚四氟乙烯的混合物。
- 30 14. 权利要求 6 的装置，其中，所说的电极是金属电极。
15. 权利要求 6 的装置，其中，所说的电极是金属泡沫电极。
16. 权利要求 6 的装置，其中，所说的电极是石墨电极。

17. 权利要求 6 的装置, 其中, 所说的电极是多孔碳电极。
18. 权利要求 6 的装置, 其中, 所说的电极是浸没电极。
19. 权利要求 6 的装置, 其中, 所说的电极是电化学装置中的阳极。
- 5 20. 权利要求 6 的装置, 其中, 所说的电极是燃料电池的一部分。
21. 权利要求 6 的装置, 其中, 所说的电极是用来合成葡糖酸的反应器的一部分。
22. 权利要求 6 的装置, 其中, 所说的电极是葡萄糖传感器的一部分。
- 10 23. 一种电极结构, 其包括:
一根带有涂层的铂丝, 所说的涂层包含铂颗粒和钴颗粒的离散混合物。
24. 权利要求 23 的电极结构, 其中, 所说的涂层还包含钴的氧化物。
- 15 25. 一种电极结构, 其包括:
一根带有涂层的铂丝, 所说的涂层包含钴颗粒。
26. 一种电极结构, 其包括:
一个带有涂层的镍电流集电体, 所说的涂层包括活性炭、乙炔黑、PTFE 和催化剂的混合物, 所说的催化剂包含铂颗粒和钴颗粒的离散混合物。
- 20 27. 权利要求 26 的电极结构, 其中, 所说的镍电流集电体由镍泡沫构成。
28. 权利要求 26 的电极结构, 其中, 所说的镍电流集电体由镍网构成。
- 25 29. 一种催化氧化葡萄糖的方法, 其包括:
使含有葡萄糖分子的溶液通过催化剂, 以催化溶液中葡萄糖分子的氧化, 所说的催化剂包含铂颗粒和钴颗粒的离散混合物。
30. 权利要求 29 的方法, 其中, 所说的催化剂承载在电极上。
31. 一种催化氧化葡萄糖的方法, 其包括:
30 使含有葡萄糖分子的溶液通过电极, 以催化溶液中葡萄糖分子的氧化, 所说的电极包含铂颗粒和钴颗粒的离散混合物。
32. 一种催化葡萄糖分子氧化的装置, 所说的装置包括:

葡萄糖分子氧化的方法及装置

本申请要求保护于 2000 年 12 月 14 日提交的美国临时申请第
5 60/255,608 号的权益。

发明领域

本发明涉及无机催化剂领域及其在有机分子氧化中的应用。

发明背景

葡萄糖的电化学氧化作为血液或其它介质中溶解的葡萄糖的探测
10 器的潜在应用已进行过研究。目前商业的血糖传感器是采用酶电极来
氧化葡萄糖，随后用电化学方法间接探测酶反应生成物。酶比较昂贵，
而且储存期限短，耐高温性能差，不适合工业化应用。葡萄糖氧化酶
和葡萄糖氢化酶曾是固定于电极的常用酶，它们与溶液中的葡萄糖存
在选择性反应。无机催化剂材料有如下优点：可直接电化学氧化，储
15 存期限较长，能耐高温及适应在生物反应器或其它工业应用中苛刻的
操作条件。以前研究过的无机催化剂材料有铂、金、钌、铱，其混合
物及其氧化物。氧化葡萄糖需要高氧化电势，且电流密度低，因此不
宜于制作葡萄糖氧化的实用装置。

虽然过去已经提出使用葡萄糖为生物燃料电池提供能量的理论概
20 念，但由于以前试验的含酶催化剂性能较差，可使用的葡萄糖-空气燃
料电池没有得到证实。以前报道的能量强度在每平方厘米微瓦特级范
围。葡萄糖价格便宜，安全，购买容易，存储方便，无毒无危害。它
比那些被视作便携燃料电池的常见燃料如氢气、甲醇、氢氧化物有一
些优点。

25 在美国专利 5,660,940 中，描述了一种使用生物燃料供能的燃料
电池，用葡萄糖、阿拉伯糖及其它碳水化合物作可能的燃料。这种燃
料电池在 90℃ 以上操作，用铂、钌和钒作催化剂，采用两步氧化工艺。
在美国专利 5,976,719 中，描述了一种生物燃料电池，用葡萄糖作可
能的燃料。氧化过程是间接的，需要一种微生物与葡萄糖发生反应生
30 成其它物质来给燃料电池提供能量。在美国专利 4,294,891 中，描述
了一种可注入的生物氧化剂燃料电池，用葡萄糖作燃料，用铂、钌、
铱、铱、镍作阳极催化剂。产生的能量在微瓦特范围。在美国专利

一种电极结构，其具有由含铂颗粒和钴颗粒的离散混合物限定的表面。

33. 权利要求 32 的装置，其中，所说的铂的量约占组合物总重量的 52-99 重量%。

5 34. 权利要求 32 的装置，其中，所说的钴的量约占组合物总重量的 48-1 重量%。

35. 权利要求 32 的装置，其中，所说的组合物还包含所说的钴的金属氧化物。

10 36. 权利要求 35 的装置，其中，所说的钴的金属氧化物是反应电沉积的产物。

37. 权利要求 32 的装置，其中，所说的钴以氧化价态为 0、2、8/3 或 3 的形式存在。

38. 权利要求 32 的装置，其中，所说的组合物还包含锡，它的量不超过组合物总量的约 10 个原子%。

15 39. 权利要求 32 的装置，其中，所说的组合物还包含碳和聚四氟乙烯的混合物。

40. 权利要求 32 的装置，其中，所说的电极是金属电极。

41. 权利要求 32 的装置，其中，所说的电极是金属泡沫电极。

42. 权利要求 32 的装置，其中，所说的电极是石墨电极。

20 43. 权利要求 32 的装置，其中，所说的电极是多孔碳电极。

44. 权利要求 32 的装置，其中，所说的电极是浸没电极。

45. 权利要求 32 的装置，其中，所说的电极是一种电化学装置中的阳极。

46. 权利要求 32 的装置，其中，所说的电极是燃料电池的一部分。

25 47. 权利要求 32 的装置，其中，所说的电极是用来合成葡糖酸的反应器的一部分。

48. 权利要求 32 的装置，其中，所说的电极是葡萄糖传感器的一部分。

4,447,506 中,公开了一种含有铂、钴、铬的三元燃料电池催化剂,用作酸介质中的氧还原的阴极材料,但是不能用作阳极。

发明概述

本发明提供了一种催化剂组合物,可以使包括碳水化合物和短链醇在内的有机分子进行直接电化学氧化。本发明还提供了一种催化剂组合物,可以使在中性和碱性介质中溶解的葡萄糖进行直接电化学氧化,伴有非常低的氧化电势和中高电流密度。将此类催化剂制成工作电极的方法通过实施例进行了描述。本发明的应用通过一种室温直接葡萄糖-空气燃料电池来说明,其具有 1.08V 的开路电压和 $3\text{mW}/\text{cm}^2$ 的峰值能量密度。其它有机物分子基的燃料如阿拉伯糖、甘露醇、半乳糖、甘露糖、山梨糖醇、木糖、甲醇和乙醇也能以不同的能量密度来驱动燃料电池。在另一个实例中,还表明了本发明在生理条件下检测溶解的葡萄糖的应用。

附图简述

图 1(a)是 Pt 丝电极在 0.16 摩尔葡萄糖, pH=7.4 的缓冲溶液中的循环伏安图。

图 1(b)是 Pt/Co/Co₃O₄ 涂层丝电极在 0.16 摩尔葡萄糖, pH=7.4 的缓冲溶液中的循环伏安图。

图 2 是带有催化剂涂层的 Pt 丝电极的示意图。

图 3 是流动注入分析装置的示意图。

图 4 是在流动注入分析中氧化电流瞬变值与葡萄糖注入量之间的对应关系图。

图 5 是在流动注入分析中电流峰值与葡萄糖浓度之间的对应关系图。

图 6 是在 pH7.4 的磷酸盐缓冲溶液中 0.15M 葡萄糖在 Pt/Co/Co₃O₄ 电极上氧化的原位 FTIR 图。

图 7 是在 20℃ 下 0.5M 葡萄糖在 0.5M NaOH 溶液中氧化时阳极特性曲线图。

图 8 是 Pt/Co/C 电极表面扫描电镜显微照片。

图 9 是一种测试燃料装置的分解示意图。

图 10 是一种室温直接葡萄糖-空气燃料电池的放电特性图。

图 11 是阳极结构部件示意图,包括含有 PTFE 的微观结构假设

图。

图 12 是阳极结构部件示意图, 包括不含 PTFE 的微观结构假设图。

图 13 是用化学还原法制备的 Pt/Co/C 阳极特性曲线图。

5 图 14 是在 Pt/Co 阳极上不同糖类和化合物恒流氧化的比较。

发明详述

本发明公开了一种可以电化学氧化有机分子的电极材料组合。本发明还公开了一种电极材料组合, 其可以用在极低电势和高电流密度下电化学氧化葡萄糖。利用葡萄糖的低氧化电位特性则可开发一种无机葡萄糖传感器, 其最低限度地受其它溶解组分的干扰。如本发明文中所述无机电催化剂的使用不再有上述提到的当前商用血糖传感器的缺点。可以表明这种电催化剂用来检测中性缓冲溶液中溶解的葡萄糖的应用。

本发明的效果可说明如下, 用一种小的直接葡萄糖-空气碱性燃料电池, 其单节电池开路电压为 1.08V, 能量密度为 $3\text{mA}/\text{cm}^2$, 在室温下操作。在室温下, 这个开路电压值超过了作为商用小型燃料电池主要竞争者的甲醇-空气燃料电池实际所达到的开路电压值。随着本发明中电催化剂的应用, 使用葡萄糖作能源制作便携式商用电子装置成为可能。当与诸如氢气、甲醇、氢硼化物等燃料比较时, 使用葡萄糖作燃料有许多优点。葡萄糖价格便宜、购买容易、存储方便、安全、无毒无危害。如果与甲醇和氢气比较, 葡萄糖的单位体积理论能量是最高的, 而且对于微型或小型燃料电池具有良好的电势。

贵金属如铂、金、钌、铑、及其合金和氧化物用作葡萄糖电化学氧化的电催化剂已被报道用于酸性、中性、和碱性介质。以前研究的动力是要开发一种电极, 用于葡萄糖的电化学检测。葡萄糖-空气燃料电池还没有被提出实用化。列在表 1 中的这些电催化剂的问题是

25 其高氧化电势和低电流密度, 换句话说, 金属的低催化活性及其对葡萄糖电氧化的组合。

本发明公开了通过给铂填加钴或其氧化物, 在碱性和中性介质中葡萄糖氧化活性大大提高。同样如表 1 所示, 在碱性介质中氧化电势低到 $-0.8\text{V}/\text{Hg}/\text{HgO}$, 氧化电流为 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 。这就使室温直接葡萄糖-空气燃料电池成为可能, 而在过去未曾展示过。钴的作用与其多种氧

化态和其氧化中间体的双重性有关，正如一氧化碳和羰基官能团一样。

曾在文献中报道过的葡萄糖-空气燃料电池和其它葡萄糖-氧气燃料电池的比较列于表 2。报道的大部分数据是准备用于可注入的生物
5 燃料电池的应用。采用铂黑或酶电极获得的释能密度仅在每平方厘米微瓦特级，而本发明获得的值可达到 $3\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

PtCo 合金活性的提高可说明如下，将在磷酸盐缓冲溶液中铂电极和铂/钴/氧化钴电极上葡萄糖的循环伏安图进行比较，如图 1(a)和 1(b)所示。在 1(a)中，描述了在磷酸盐缓冲溶液中 ($\text{pH}7.4$) 在 10mVsec^{-1}
10 条件下在有 0.016M 葡萄糖和无葡萄糖的溶液中铂丝电极的循环伏安图。如图 1(a)所见，显示了铂对葡萄糖氧化的低活性。在 1(b)中，描述了在磷酸盐缓冲溶液中 ($\text{pH}7.4$) 在 10mVsec^{-1} 条件下在有 0.016M 葡萄糖和无葡萄糖的溶液中 Pt/Co/Co₃O₄ 涂层丝电极的循环伏安图。这种电极的示意图如图 2 所示。如图 1(b)所示，在中性缓冲溶液在中在-
15 $0.4\text{V}/\text{SCE}$ 条件下在 Pt/Co/Co₃O₄ 电极上葡萄糖的氧化所观察到的电流密度峰值增加了 20 倍。

这种电催化剂作为葡萄糖传感器的适用性可在一种如图 3 的示意图中所示的那种流动注入分析装置上说明。相对于 Ag/AgCl 电极采用的氧化电势为 0.250V 。图 4 显示在流动注入分析试验中氧化电流瞬变
20 值对葡萄糖注入量的响应。氧化电流峰值的灵敏性和重复性通过对相应的不同浓度溶解的葡萄糖注入量的氧化电流峰值系列在图 4 中表明。有铂、钴和钴的氧化物涂层的铂丝用作传感电极。图 5 表示对葡萄糖浓度的相应动态线性范围。图 5 表示在流动注入分析中电流峰值与葡萄糖浓度的对应关系。

25 在 $\text{pH}7.4$ 的磷酸盐缓冲溶液中用 Pt/Co/Co₃O₄ 电极直接葡萄糖氧化生成的中间产物由原位傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 测定。图 6 表示在 $\text{pH}7.4$ 的磷酸盐缓冲溶液中 0.15M 葡萄糖在 Pt/Co/Co₃O₄ 电极上氧化的原位 FTIR-RAS 图。如图 6 所示，可清楚地确认的产物是在 2342cm^{-1} 的二氧化碳，还检测到在 1744cm^{-1} 的中间产物葡糖酸内酯。

30 为了燃料电池的应用，在大表面积电极上葡萄糖的稳定态直接电化学氧化通过计时电位器表明在图 7 中。在 0.5 摩尔 NaOH 溶液中葡萄糖溶液的浓度为 0.5 摩尔，温度为 20°C 。进行半电池研究的 0.283cm^2

的阳极是带有铂和钴涂层的碳电极。图 8 表示 Pt/Co/C 电极表面的扫描电子显微照片。电极表面的扫描电子显微照片与相应的 X 射线能量分散分析 (EDX) 表明有 14.5% 的原子钴和 85% 的原子铂。直接葡萄糖-空气燃料电池的适用性可从图 7 的结果和良好证明的空气阴极半电

5 池性能数据得出推断。

现在说明本发明对室温直接葡萄糖-空气燃料电池的适用性。这种电池的示意图如图 9。阳极采用传统方法制备: 将大表面积碳如 Vulcan 72、乙炔黑以 $2\text{mg}/\text{cm}^2$ 的铂量和 1:1 的铂钴原子比进行混合。钴可采用从溶解的氯盐中电化学沉淀或与铂共沉淀的方法加入。同样期望存在

10 钴的氧化物。使用的阴极可以是市售空气阴极, 如用银作催化剂的 Alupower AC65 型空气阴极。使用在 1.0 摩尔 NaOH 溶液中的 1.0 摩尔的葡萄糖溶液, 这种葡萄糖-空气燃料电池的开路电压在 20°C 下可达到 0.95 V。未施加流体或空气的强制对流。室温下 0.4V 电池电压下的电流密度为 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 。一个使用 30ml 葡萄糖/NaOH 溶液的 4cm

15 $\times 4\text{cm}$ 单电池可使一个小电扇转动 3 小时, 释放出的能量密度为 $0.02\text{W}/\text{克葡萄糖}$ 和 $0.05\text{Whr}/\text{克葡萄糖}$ 。使用更高浓度的 7M 氢氧化物溶液, 能量密度峰值可提高到 $3\text{mW}/\text{cm}^2$ 或 $0.035\text{W}/\text{克葡萄糖}$ 。这种电池在 7M KOH 溶液中的放电性示于图 10。用铂空气阴极替代 AC65 空气阴极, 开路电压可达到 1.08V, 能量密度可进一步增加。达到这个性能水平

20 的室温直接葡萄糖-空气燃料电池从未有文献报道。

这种葡萄糖-空气燃料电池的性能与公开报道的传统甲醇-空气燃料电池在室温下操作进行比较。直接甲醇-空气燃料电池通常采用 Pt/Ru 作电催化剂, 在 60°C 以上操作。最近一篇报告提出一种甲醇燃料电池在 70°C 的能量密度峰值达到 $20\text{mW}/\text{cm}^2$, 使用纯氧流向阴极

25 (Amphlett, J. C. et al., 2001, J. Power Sources, 96:204)。通常, 甲醇-空气燃料电池需要电加热器来预热电解液。甲醇-空气电池的理论开路电压是 1.21V, 而葡萄糖-空气电池的是 1.23V。采用本发明电催化剂的室温葡萄糖-空气电池观测到的开路电压为 1.08V, 而通常报道的甲醇-空气燃料电池即使在高温下开路电压仍低于 0.8(Amphlett, J. C. et

30 al., 2001, J. Power Sources, 96:204)。

在甲醇-空气电池中甲醇的理论能量密度为 $17.37\text{kJ}/\text{cm}^3$ 而在葡萄糖-空气电池中葡萄糖的理论能量密度为 $24.57\text{kJ}/\text{cm}^3$ 。理论上, 甲醇

完全电氧化的电子数是6,而葡萄糖完全氧化的电子数是24。原位 FTIR 试验已检测到有大量的葡糖酸内酯和二氧化碳在相当低的氧化电位下存在于在碱性和中性介质中葡萄糖电化学氧化的产物中,如图6所示。虽然在电极设计的传质方面仍有改进的余地,但这证实了本发明的电

5 催化剂的效果和固有活性。

溶解的葡萄糖的交迭效应确定为降低阴极电位 50 到 100mV,这取决于电流密度。铂-钴-氧化物电催化剂对葡萄糖氧化的活性比包括铂在内的传统催化剂高一个数量级。这种交迭效应可通过适当选择阴离子导电膜而降低到最小。

10 钴在催化剂组合物中的量约为 5 到 70 原子百分比,其余的是铂。如果钴在催化剂组合物中的量用重量百分比表示,则钴的量约占催化剂组合物的 1.5 到 48 重量百分比。同样,如果钴的量用原子比表示,则 Co:Pt 的原子比约在 1:20 到 3:1 范围内。在本发明的另一个实施方案中,催化剂组合物中除了铂和钴可含有锡。如果组合物中含有锡,

15 则钴在上述催化剂组合物中的量在上面指定的范围内,其余的是铂和锡的混合物。尽管可使用能够氧化葡萄糖的催化剂的任何氧化态,在催化剂组合物中钴的氧化态包括 0、2、8/3 或 3。催化剂组合物可以加到电极材料中制成复合电极,也可以置于不同的载体结构上如金属丝(如图2所示)、金属电极、金属泡沫(如图11、12所示)、石墨

20 电极、多孔碳电极或气体扩散电极。

在另一个实施方案中,本发明的电催化剂可用来从葡萄糖溶液中合成葡糖酸。葡糖酸可作为葡萄糖氧化过程中的一种产品来生产。因此电催化剂可用来催化葡萄糖氧化成葡糖酸,葡糖酸可以从溶液中分离出来。

25 本发明中的电催化剂可用下述几种方法制备,包括浸渍法、气相或液相化学还原法、电沉积法、气态沉积法和电化学反应沉积法。为了制备本发明的催化剂,各种金属完全混合形成合金是不必要的。例如,钴可以涂覆到诸如铂丝电极的载体结构上,如图2所示。钴可以作为外层涂上,也可以与铂并排着加到丝电极上。同样,钴可以作为

30 外层加上,也可以并排着加到已有的铂和碳的结构上。一些实施例描述如下。

实施例 1

得出图 1(b)所示结果的含有 Pt/Co/Co₃O₄ 电催化剂的丝电极按如下方法制备。铂和钴从 0.3 摩尔 CoCl₂·6H₂O 和 0.032 摩尔氯铂酸的去离子水混合溶液中共沉淀到直径为 0.5mm 的铂丝上(参见图 2 涂
5 层丝电极的示意图)。工作电极的浸入深度为 1cm。使用的是三电极电池,用铂薄片作反电极,用饱和甘汞电极(SCE)作参比电极。从氧气瓶中引入氧气气泡冲击丝电极以便反应沉淀形成钴的氧化物 CoO(OH)、Co₃O₄ 和 Co₂O₃。反应沉淀制备大表面积钴的氧化物的细节在文献中描述(Jiang, S.P. et al, 1990, Electrochem. Soc. 137:3374)。
10 沉淀在 17 mA/cm² 下电静态控制 300 秒,鼓泡氧气的流量约为 3ml/min。这种制备方法,所形成的钴的氧化物大部分以氧化价态为 8/3 的 Co₃O₄ 形式存在。

实施例 2

15 载有本发明电催化剂的阳极的制备是通过在 0.04 摩尔 H₂PtCl₆ 和 0.098 摩尔 CoCl₂ 溶液中在 50mAcm⁻² 下电沉积 30 分钟由碳电极(新泽西州的 E-TEK 公司生产的 ELAT 电极)。用 EDX 对所得表面进行分析,铂占 85.1 原子%、钴占 14.6 原子%、氯占 0.3 原子%。X 射线电子谱图显示钴的氧化价态为零。表面形态分析如图 6 所示,显示出
20 非常粗糙。该阳极对于在 0.5 摩尔 NaOH 溶液中 0.5 摩尔葡萄糖氧化的性能示于图 7。

实施例 3

承载本发明电催化剂的阳极通过化学还原方法制备。将 Vulcan 72
25 活性炭以每 50ml 加入 1g 的比例加到含有 40mM 六氯铂酸和 120mM 醋酸钴的溶液中。加入过量的肼来还原铂和钴。碳是用于与乙炔黑和 60% 聚四氟乙烯(PTFE)含水乳胶制做电极糊,重量百分比分别为 70%、10%和 20%。该电极糊施加于一块 1.5mm 厚、400gm⁻² 的镍泡沫板上。图 13 显示了通过化学还原法制备的 Pt/Co/C 阳极的性能。
30 在 5mAcm⁻² 条件下在 0.5M NaOH 溶液中 0.5M 葡萄糖的电化学氧化结果示于图 13(即,阳极氧化是指是在 20℃、5mAcm⁻² 的条件下在 0.5M NaOH 溶液中 0.5 M 葡萄糖)。

实施例 4

承载本发明电催化剂的葡萄糖燃料电池的阳极是用如下制做多孔电极的普通方法制备的。产于 Heraeus 公司含有 10% 铂的活性炭是铂的来源。铂颗粒具有 1.5--3.0nm 的窄粒径分布。6 克这种粉末与 0.224g 乙炔黑、1.2g 的聚四氟乙烯含水乳胶（重量百分比为 60%）及乙醇进行连续搅拌混合均匀制成电极糊。将 0.38 克的这种电极糊施加于 $4\text{cm} \times 4\text{cm}$ 400g m^{-2} 的镍泡沫板上，镍泡沫板用作电流集电体（镍网也可用作电流集电体）。用电化学法将少量的钴沉积到该电极上。干基重量比为 10:90 的聚四氟乙烯与催化剂用于本实施例（供选择地，聚四氟乙烯可用一种亲水（“润湿性”）粘结剂代替，或彻底不用）。该电极是一种“浸没式”电极没有气体或气液界面的存在。该电极完全浸入液体燃料和电解液中。这种阳极的性能可在一种葡萄糖-空气燃料电池中说明，该电池在该阳极两侧用两个 Alupower AC-65 通气阴极。总表面积为 56cm^2 。燃料为 6ml 的在 7 摩尔 KOH 中 1.85 摩尔葡萄糖。在 20°C 下电池的电流为 200mA 时的放电行为示于图 10。起始电量超过 3mWcm^{-2} ，在开始 20 分钟内的平均能量密度为 2.5mWcm^{-2} 。用 0.6mg cm^{-2} 铂承载阴极和阴离子膜，开路电压在室温下可达 1.08V 以上。

实施例 5

图 14 显示了在 Pt/Co 阳极上不同糖类和化合物的恒流氧化的比较。其它碳水化合物和相关的化合物的电化学氧化用按下列方法制备的阳极说明。将作为阴极的铂片浸在 0.045 摩尔氯铂酸和 1 摩尔 CoCl_2 溶液中，用 2.5mAcm^{-2} 的沉积电流通电 30 分钟。然后该电极作为阳极用于各种糖类和化合物在 0.5M NaOH 中氧化的半电池研究。所得的计时电位图示于图 14。

已经表明和描述了虽然本发明的优选实施方案，但应当理解的是，本领域技术人员可以进行各种改进和替换、以及重新安排和组合而不脱离本发明的精神和范围。

表 1.用于葡萄糖氧化的电催化剂的比较

参考资料	电催化剂	电解质	氧化电位	电流密度
Neuburger & Johnson[1]	金	0.2M NaOH	0.4V Ag AgCl	0.02mA/cm ²
Bae 等[2]	铂	0.1M HClO ₄	0.0 V/SCE	0.05mA/cm ²
Vassilyev 等[3]	铑	PH 7.2 缓冲液	0.6 V RHE	0.01mA/cm ²
Vassilyev 等[3]	铱	PH 7.2 缓冲液	0.4 V RHE	0.02mA/cm ²
Prabhu and Baldwin[4]	铜 CME	0.15M NaOH	0.4V Ag AgCl	0.4mA/cm ²
Wang and Taha [5]	RuO ₂	1M NaOH	0.4V Ag AgCl	0.2mA/cm ²
Reim and Van Effen [6]	氧化镍 (III)	0.15M NaOH	0.45V Ag AgCl	0.2 μ A/cm ²
Santos and Baldwin [7]	CoPC	0.15M NaOH	0.4V Ag AgCl	0.5 μ A/cm ²
Zhou and Wang [8]	普鲁士蓝 CME	0.5M KCl	0.4V SCE	0.2 μ A/cm ²
Zhang 等[9,10]	Pt WO ₃	0.5M H ₂ SO ₄	0.0V/ SCE	6mA/cm ²
本发明	Pt Co O C	0.5M NaOH	-0.80V/Hg/HgO	5mA/cm ²

表 2.葡萄糖-空气或葡萄糖-氧气燃料电池的比较

5

参考资料	电催化剂	电解质	能量密度	温度
Wan and Tseung[11]	铂黑	0.5M NaCl	20 μ W/cm ² 3.3 μ W/(in vivo)	37℃
Chen 等[12]	葡萄糖氧化物 和铁络合物	柠檬酸盐缓冲液 pH 5	64 μ W/cm ² 137 μ W/cm ²	23℃ 37℃
本发明	Pt Co O C	7 M KOH	3mW/cm ²	20℃

参考文献

- [1] G.G. Neuburger, D.C. Johnson, *Anal. Chem.*, 59 (1987) 150.
- [2] I.T. Bae, X. Xing, C.C. Liu, and E. Yeager, X. Xing, and C.C. Liu, *J. Electroanal. Chem.*, 284 (1990) 335.
- [3] Y.B. Vassilyev, O.A. Khazova, and N.N. Nikolaeva, *J. Electroanal. Chem.*, 196 (1985) 105, 127.
- [4] S.V. Prabhu and R.P. Baldwin, *Anal. Chem.*, 61 (1989) 852.
- [5] J. Wang and Z. Taha, *Anal. Chem.*, 62 (1990) 1413.
- [6] R.F. Reim and R.M. Van Effen, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 3203.
- [7] L.M. Santos and R.P. Baldwin, *Anal. Chim. Acta*, 206 (1988) 85.
- [8] J. Zhou and E. Wang, *J. Electroanal. Chem.*, 331 (1992) 1029.
- [9] X. Zhang, K.Y. Chan, and A.C.C. Tseung, *J. Electroan. Chem.*, 386 (1995) 241.
- [10] X. Zhang, K.Y. Chan, J.K. You, Z.G. Lin, and A.C.C. Tseung, *J. Electroan. Chem.*, 430 (1997) 147.
- [11] B. Wan and A.C.C. Tseung, *Biomed. Eng. Jan* (1974) 14
- [12] T. Chen, S.C. Barton, G. Binyamin, Z. Gao, Y. Zhang, H-H Kim, and A. Heller, *J. Am. Chem. Soc.*, (2001) in press.
- [13] J.C. Amphlett, B.A. Peppley, E. Halliop, and A. Sadiq, *J. Power Sources*, 96 (2001) 204.
- [14] S.P. Jiang, Y.Z. Chen, J.K. You, T.X. Chen, and A.C.C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 3374.

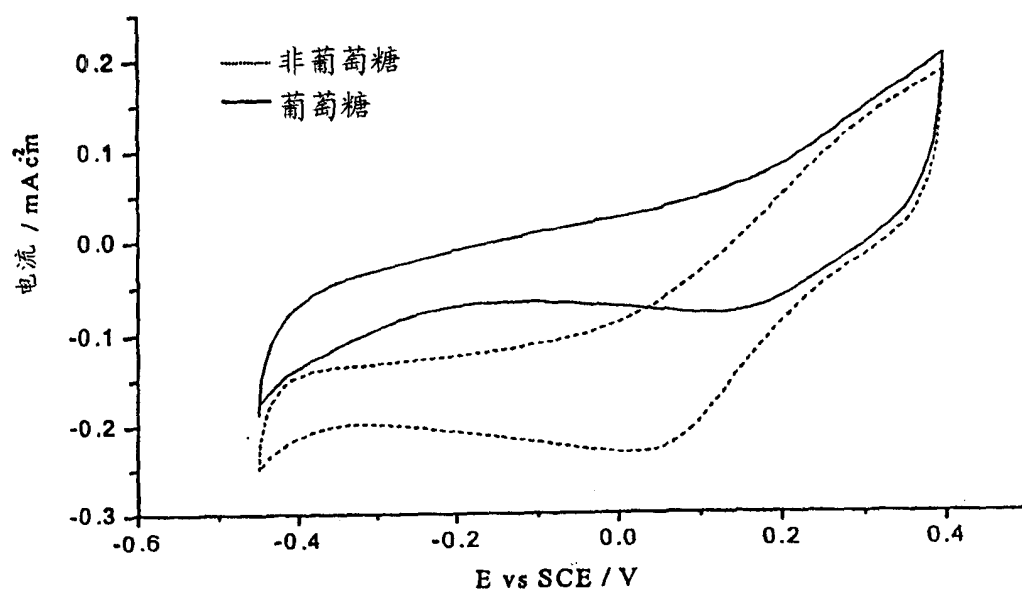


图 1(a)

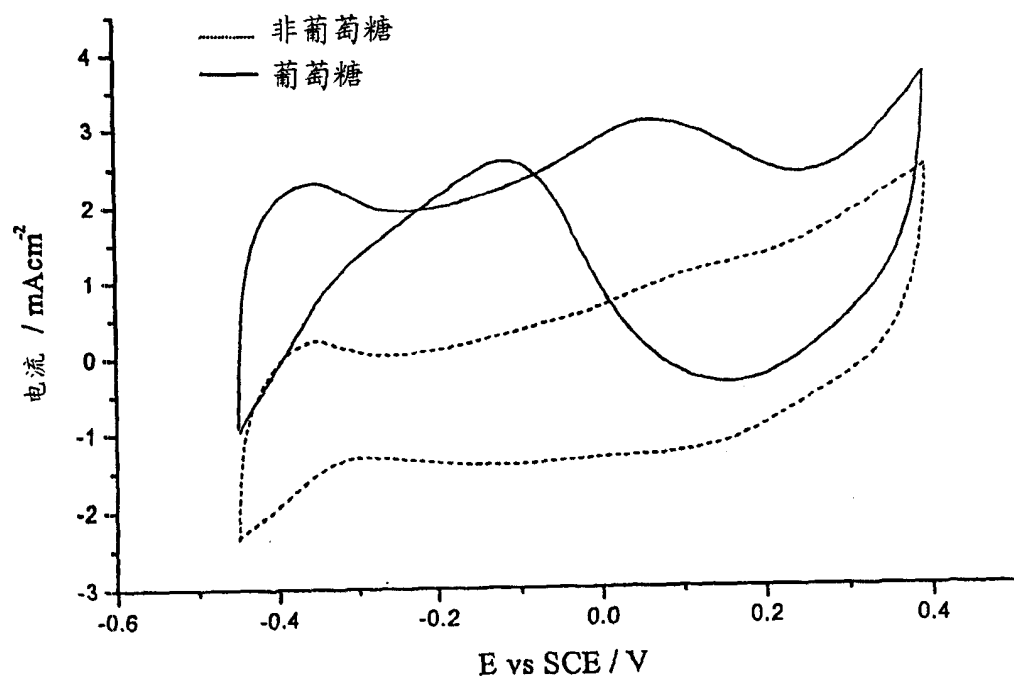


图 1(b)

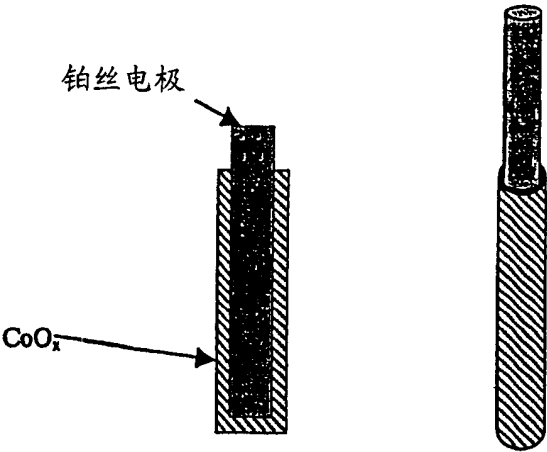


图 2

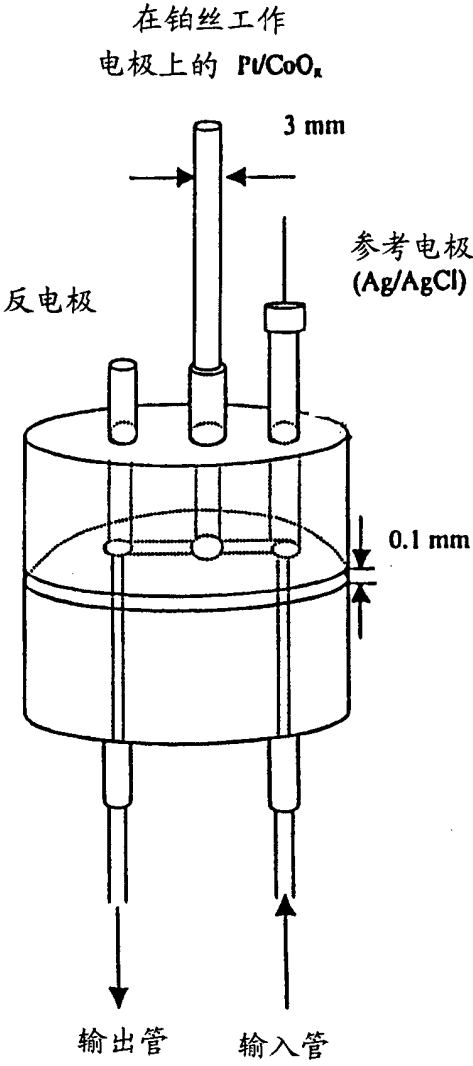


图 3

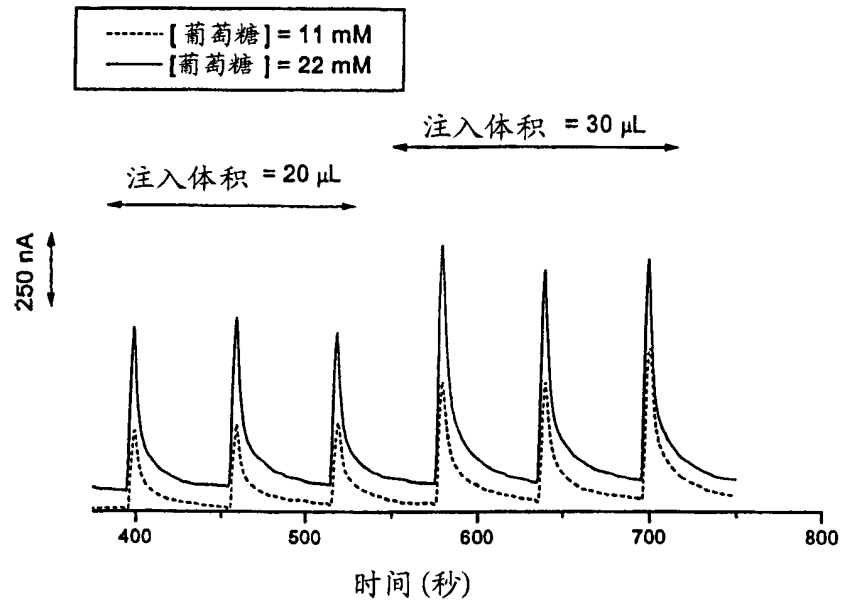


图 4

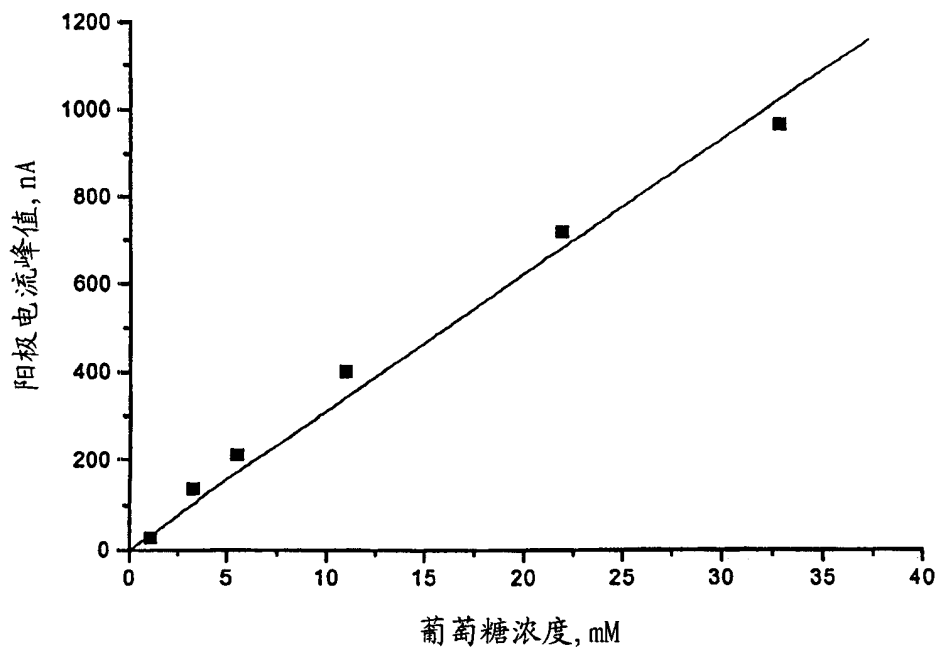


图 5

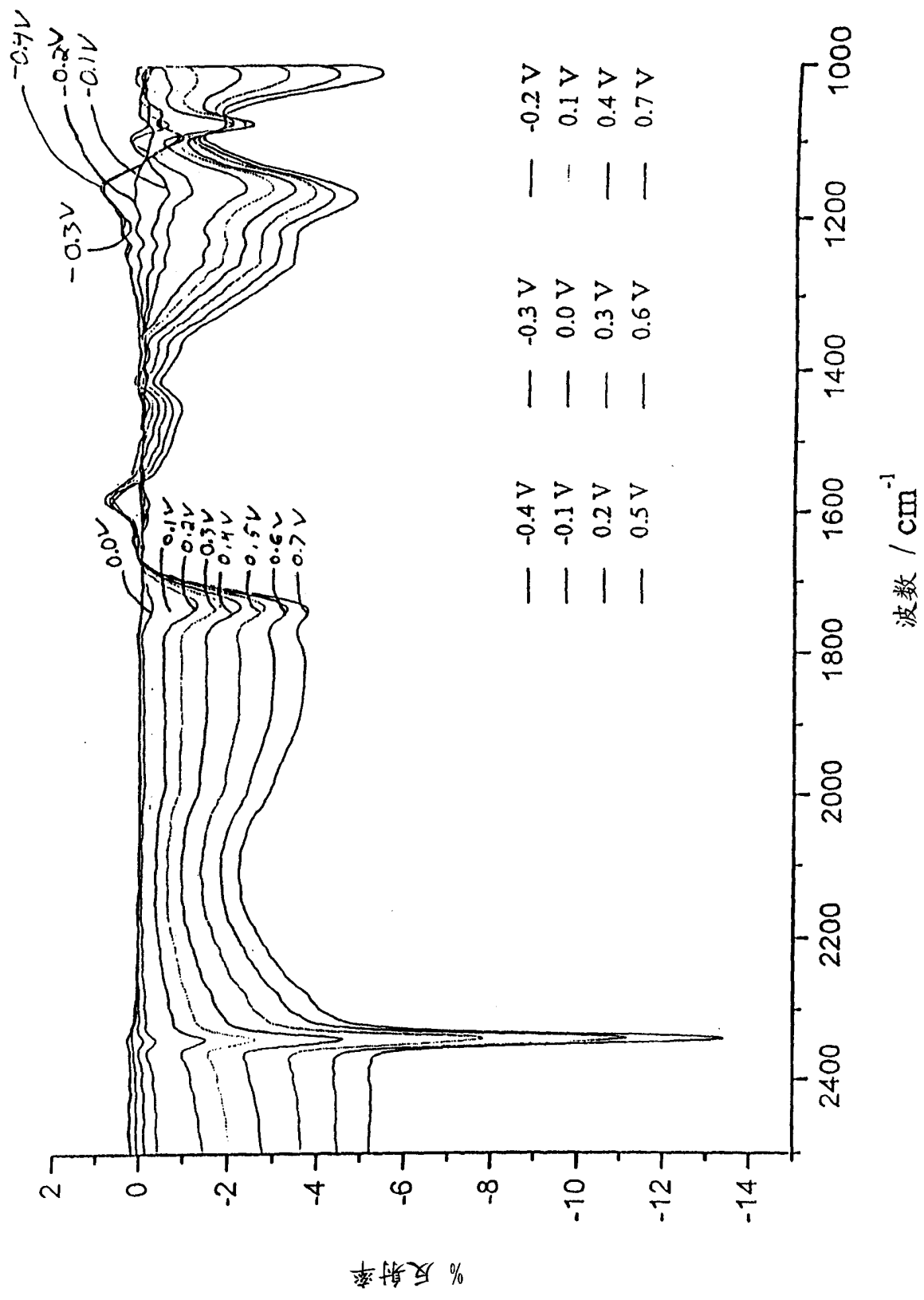


图 6

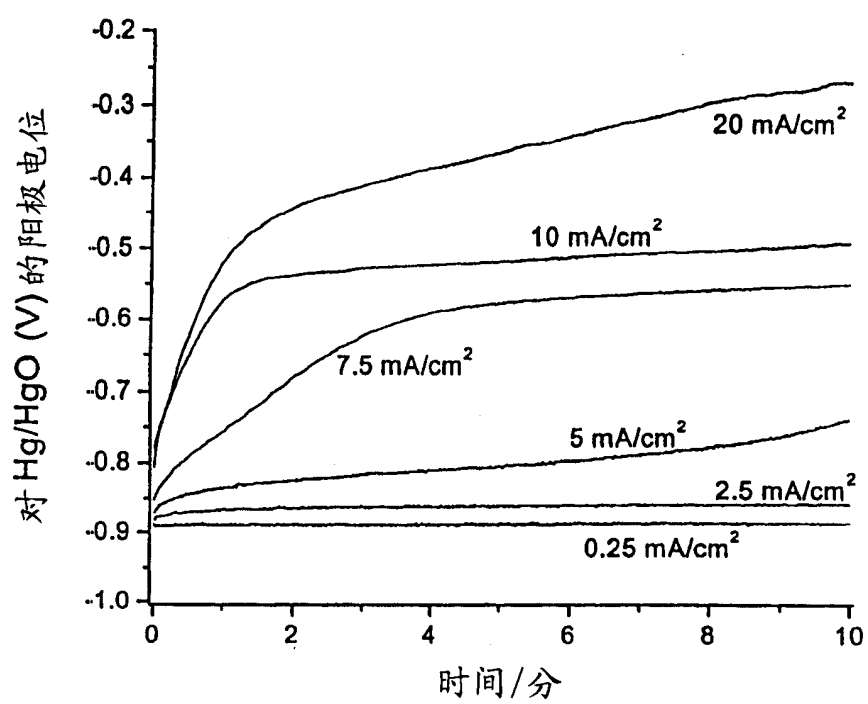


图 7

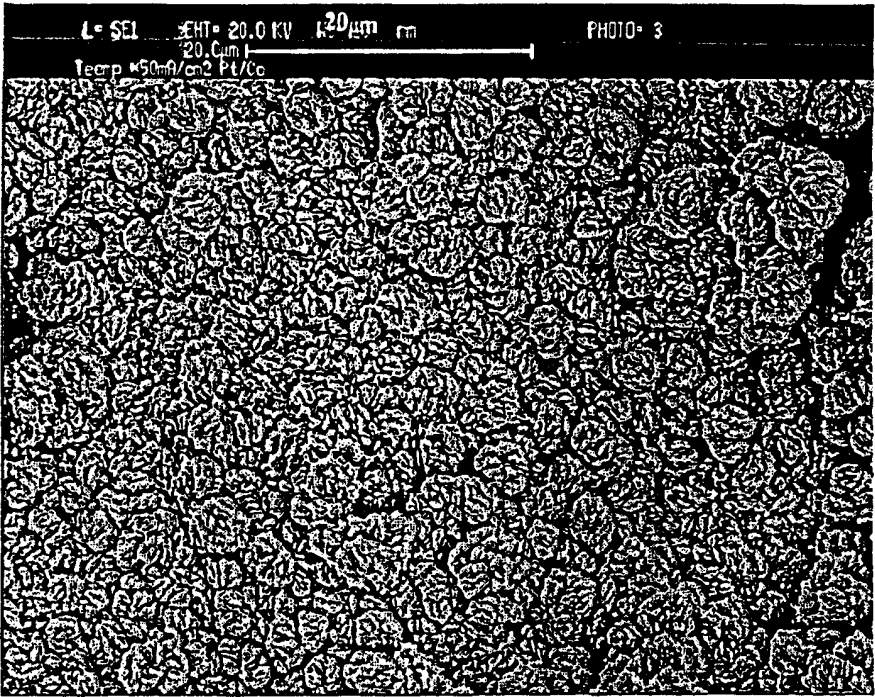


图 8

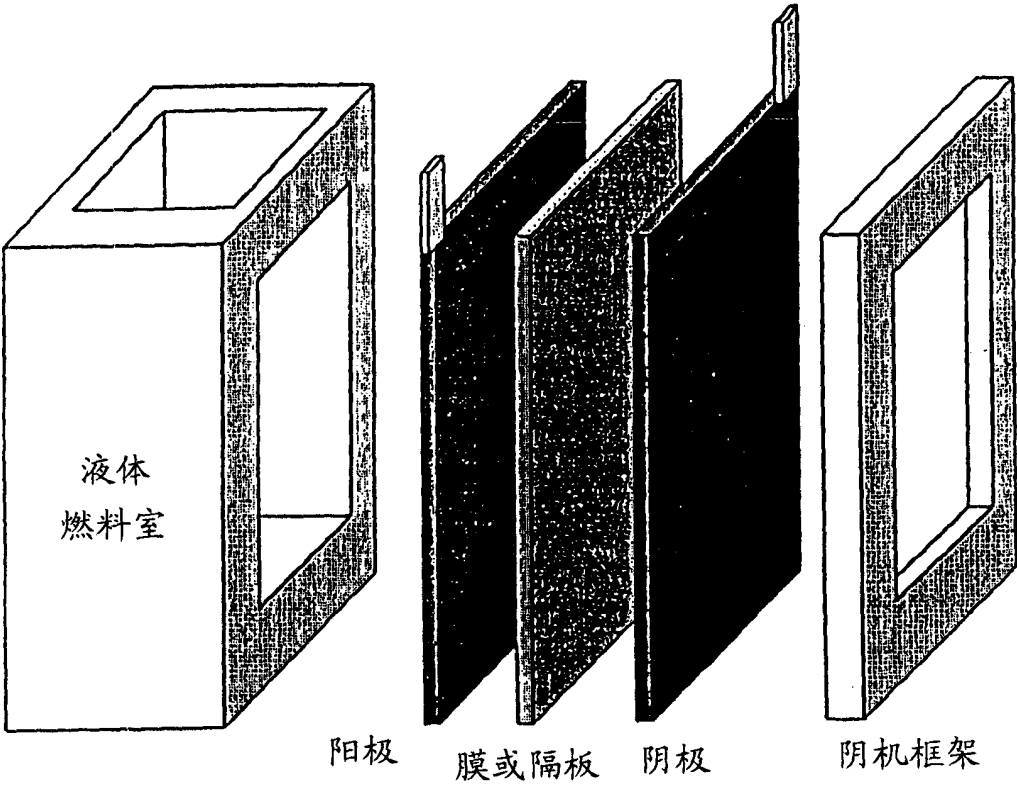


图 9

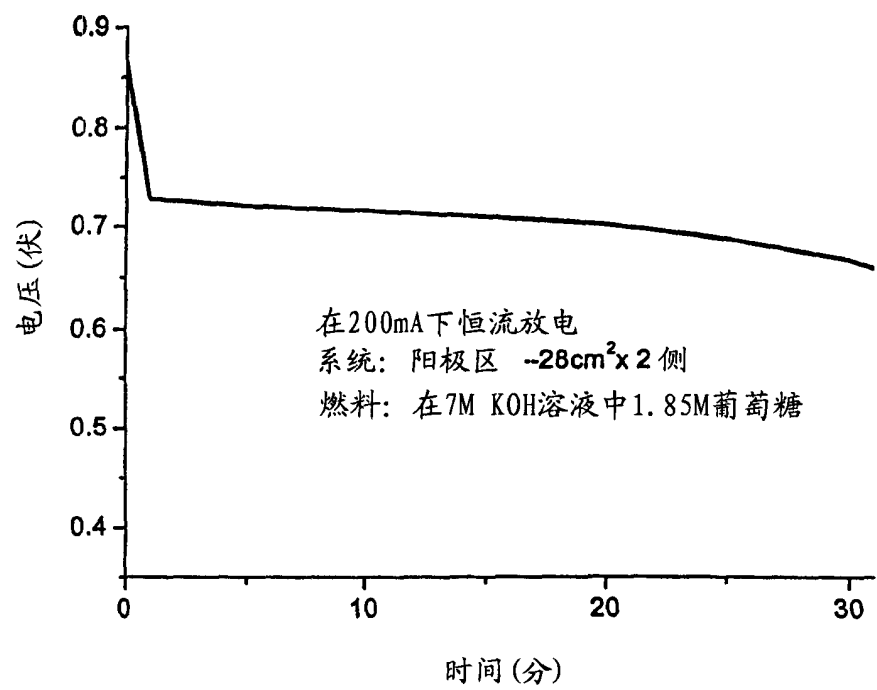


图 10

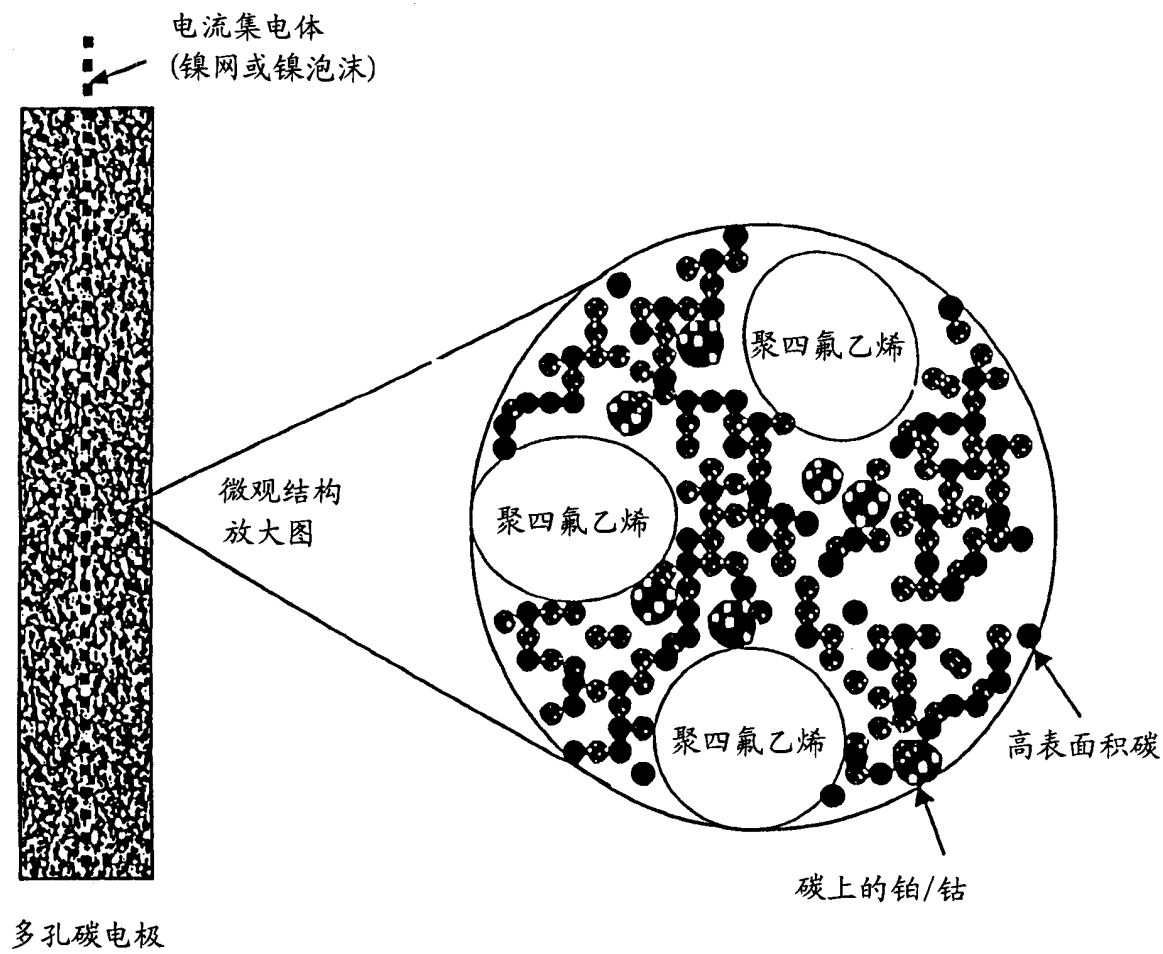


图 11

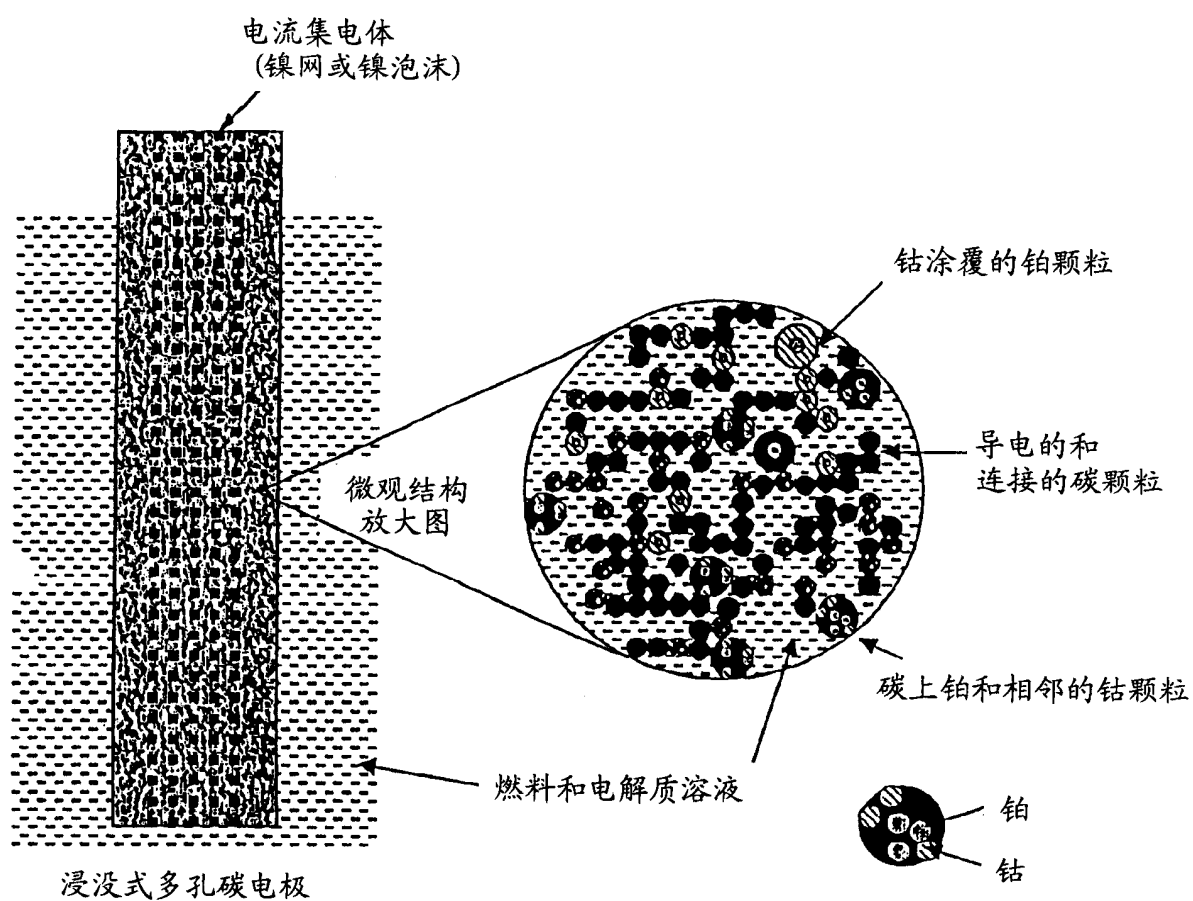


图 12

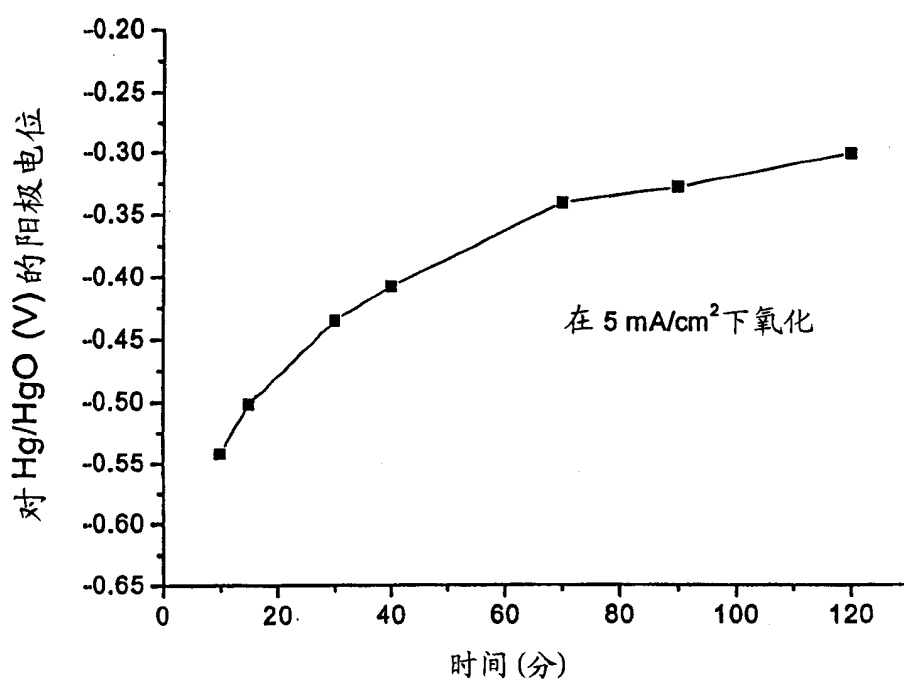


图 13

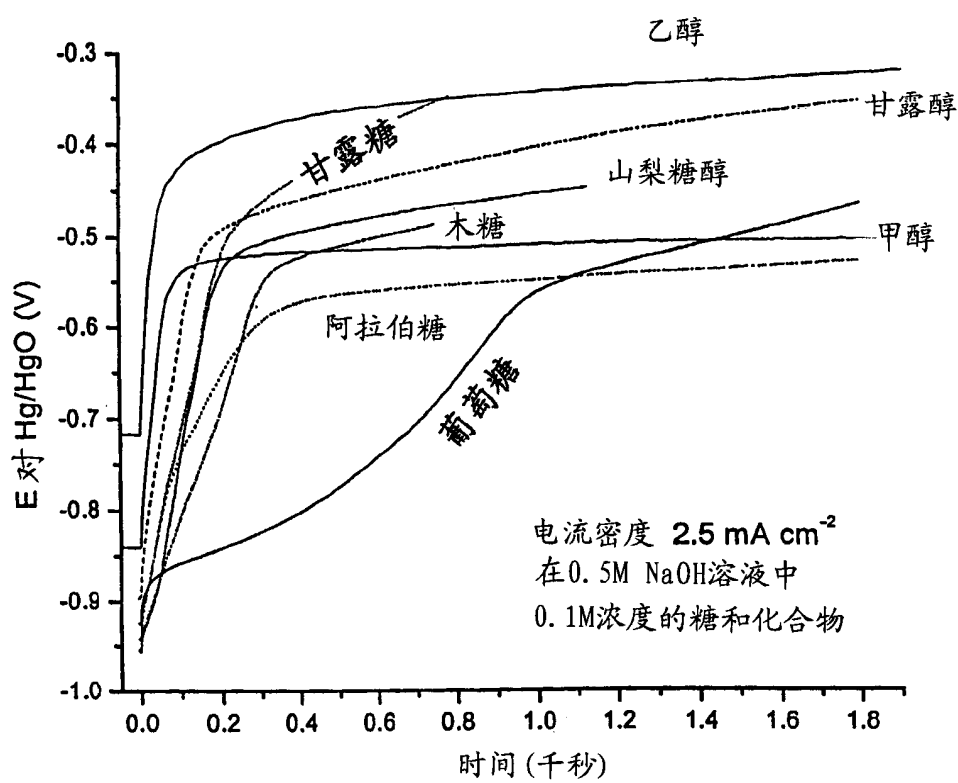


图 14